

16 ANSWER 14 OF 33 HCA COPYRIGHT 2001 ACS

Full-text

AN 116:139697 HCA
 TI Aromatic nonlinear optical material containing nitroaniline and
 cyanocarboxylic acid
 IN Takeya, Yutaka
 PA Teijin Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 03230127	A2	19911014	JP 1990-24442	19900205
OS	MARPAT 116:139697				
AB	<p>The title material comprises a solid soln. of p-nitroaniline and $\text{XYAr}(\text{CH}:\text{CH})_n\text{CH}:\text{C}(\text{CN})\text{CO}_2\text{H}$ (Ar = C5-14 arom. group; X, Y = R10, NR2R3, SR4, cyano, NO2, CO2R5, OCOR6, CONR7R8, NR9COR10, R11; R1-11 = H, Cl-8 hydrocarbon). The solid soln., e.g., a mixt. of 2-cyano-5-(4- methoxyphenyl)-2,4-pentadienoic acid and p-nitroaniline, showed strong second harmonic generation.</p>				

⑤ 日本国特許庁 (J P)

⑥ 特許出願公開

⑦ 公開特許公報 (A)

平3-230127

⑧ Int. Cl.

識別記号

序内整理番号

⑨ 公開 平成3年(1991)10月14日

G 02 F 1/35
C 07 C 255/41

5 0 4

7246-2H
6516-4H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全1頁)

⑩ 発明の名称 芳香族非線形光学材料

⑪ 特 願 平2-24442

⑫ 出 願 平2(1990)2月5日

⑬ 発 明 者 竹 谷

豊

東京都日野市旭が丘4丁目3番の2 帝人株式会社東京研
究センター内

⑭ 出 願 人 帝 人 株 式 会 社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

⑮ 代 理 人 弁 理 士 白 井 重 隆

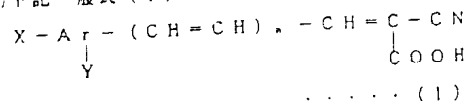
明 細 書

1. 発明の名称

芳香族非線形光学材料

2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式 (I)



(式中、nは0、1または2を、Arは炭素数5～14の芳香族基を、X、Yは同一または異なり、R₁、-O-で表されるエーテル基、-N(R₂)R₃で表されるアミノ基、-SR₄で表されるチオエーテル基、シアノ基、ニトロ基、-COOR₅、-OCOR₆で表されるエステル基、-CON(R₇)R₈、-N(R₉)COR₁₀で表されるアミド基、-R₁₁で表される炭化水素基からなる群から選ばれる官能基を示し、ここでR₁～R₁₁は同一または異なり、炭素数1～8の炭化水素基、または水素原子を示す)で表されるカルボン酸と、p-ニトロアニリンと

の固溶体からなることを特徴とする非線形光学材料。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、非線形光学材料に関し、さらに詳細には、大きな二次の非線形光学物性を有する有機芳香族系材料に関する。

(従来の技術)

非線形光学効果とは、例えばレーザ光のような強い光電場を物質に印加した場合、その物質の電気分極応答が印加電界の大きさの単に一次に比例する関係から、印加電場の大きさの二次以上の高次の効果が表れることをいう。

二次の非線形光学効果には、入射光の波長を1/2の波長変換する第2高調波発生、1種類の波長の光を2種類の光に変換させるパラメトリック発振、逆に2種類の波長の光から1種類の波長の光を発現させる二次光混合などがある。これらの諸特性から、非線形光学効果を有する材料は、将来的には、光データ処理、情報処理または光通信

近年、これらの無機材料に対して、有機材料の検討が盛んに試みられるようになってきた。

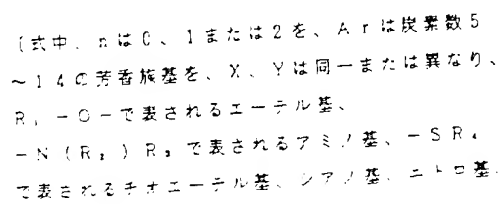
ることで分子分極を増大させた化合物は、環内の電子配置の移動効果の結果、大きな非線形性が期待されるが、実際には、その分子分極の大きさのために反転対称中心を有する構造となり、第2高調波の発生が観測されないことが多い。一般に、結晶構造を制御することは、困難な技術であり、特に対称中心を崩すような結晶系を作成するのは難しい。

いて、分子または結晶を対象中に存在すると顯
 在化しない。この理由のために、有機物では、分
 子のいづれでは、大きな分子非線形感度率を有し
 ていても、固体化、結晶化の段階ではその大きい
 非線形感度率を発現させる背景となる分極の効果
 のおにより安定な中心対称のある構造が優先的の
 形成され、このために光学素子として二次的非線
 形光学効果が全く発現されないという問題があっ
 た。一般に、第2高調波発生能は、分子内での分
 極が大きく、かつその分極の寄与が大きくなる長
 い共役系ほど大きくなるが、逆に共役長さが長く
 なると吸収波長は、長波長側に移り、入射光の $1/2$
 波長に対応することが起こる。その際、発生
 する第2高調波を吸収し、屈折率の変化する光損
 傷や、化学的に変性、あるいは熱エネルギーの吸
 収により燃焼することがある。従って、単純に共
 役長さを延長することは有利でないことが多い。

トロアニリンそのものが反転対称中心のない構造を取り得れば、新規に合成する必然性がないばかりか、分極効率の高い単純な構造の効果を充分に発現させることが可能となり、工業的意義は大きいものと考えられる。

不発明は、種々の非線形光学素子のための二次の非線形発生能を増大させた、 p -ニトロアニリンの反転対称性のない結晶性化合物を提供することを目的とする。

本発明は、下記一般式（１）



$-O-C(=O)-R$ 、 $-O-C(=O)-R$ 、で表されるエーテル基、 $-O-C(=O)-N(R_1)(R_2)-O-C(=O)-R$ 、 $-O-C(=O)-N(R_1)(R_2)-O-C(=O)-R$ 、で表される炭化水素基からなる群から選ばれる官能基を示し、ここで $R_1 \sim R_2$ は同一または異なり、炭素数 1~8 の炭化水素基、または水素原子を示す。
で表されるカルボン酸と、 p -ニトロアニリンとの固溶体からなることを特徴とする非線形光学材料である。

一般式 (1) において、 A は炭素数 5~14 の芳香族基を示す。この A としては、例えばピリジン、ベンゼン、ビフェニル、インデン、ナフタレン、ビフェニレン、アセナフチレン、フルオタレン、フェナントレン、アントラセン、ベンゾフラン、ベンジチオフェン、インドール、キノリン、イソキノリン、カルバゾール、キサンテンから誘導される基を挙げることができる。就中、ベンゼンまたはナフタレンから誘導される基が好ましい。

また、一般式 (1) において、 X 、 Y はいずれかが水素原子の場合、水素原子以外の置換基は

$-O-C(=O)-O-C(=O)-$ 基と p -位または o -位にあることが好ましい。ともに水素原子以外の場合には p -位および o -位にあることが好ましい。

非線形光学効果を高からしめるためには、分子構造として大きな双極子を有することが必要であり、この目的のために一般式 (1) は、シアノ基、カルボキシル基を同一炭素原子上に存在させる。

また、その分子分極が相互に干渉しあうためには共役系があることが望ましいが、共役長が長くなると吸収極大が長波長側に伸び、入射光波長、あるいは第 2 高調波により損傷を生ずる恐れがある。このために、共役長はあまり長くはならない。

p -ニトロアニリンは、市販のものをそのままあるいは適宜適当な溶媒から再結晶精製して用いることができる。

本発明の固溶体は、一般式 (1) のカルボン酸と p -ニトロアニリンとがモル比で 1 : 5~5 : 1 から好ましく形成される。

固溶体の形成は、熔融物、固相あるいは適当な

溶媒中での混合により実施しうる。かかる溶媒としては、エタノール、メタノールらのアルコール類、ジオキサン、テトラヒドロフランらの環状エーテル類を好ましく挙げるができる。

また、融液から固溶体を形成する方法が操作性の観点からより好ましいが、化合物の安定性の観点から、あまり高温で行うのは好ましくなく、 p -ニトロアニリンの融点付近に設定することが、操作性からも安定性からも望ましい。

かくして得られたカルボン酸と p -ニトロアニリンの固溶体は、結晶の形態をとり、成形性に優れ、各種素子に賦形することが可能であり、非線形光学応用分野に適用することができる。

(実施例)

以下に実施例を用いて、本発明をさらに詳しく説明する。

なお、実施例中、% は特に断らない限り、重量基準である。

また、実施例中、第 2 高調波発生測定は、次のように行った。

すなわち、エス・ケー・クルツ (S. K. Kurtz) らによるジャーナル オブ アプライド フィジックス (J. Appl. Phys.) 39 巻、3798 頁 (1968 年) 中に記載されている方法に準拠して本発明の粉末に対して行った。入射光源として、Nd:YAG レーザ (2 KW/10 Hz パルス) の 1.06 μ m の光線を使用、ガラスセル中に充填した粉末サンプルに照射し、発生した緑色光を検知することにより行った。

代表的なカルボン酸の合成例

参考例 1 『2-シアノ-5-(4-メトキシフェニル)-2,4-ペンタジエノン酸 (化合物 (1)) の合成』

1. 7.2 g の水酸化ナトリウムを含む 4.0 ml 水溶液にシアノ酢酸メチル 2.51 g を加え、さらに攪拌下に p -メトキシシナムアルデヒド 2.76 g を加えて、85℃ に加熱し、4.0 時間攪拌を継続した。反応終了後、1.2 N の塩酸に加えて固体を回収した。

この固体を、エタノール-水混合溶液で再結晶し、目的物 1 (1.0 g) を得た。この目的物の融点は

25.0°C、元素分析値は C : 61.06%、H : 4.49%、N : 6.09% となり、計算値の C : 61.19%、H : 4.56%、N : 6.11% とよく一致を示した。

また可視スペクトルの吸収極大波長は、2.75 μ m (3650 cm⁻¹) の吸収帯中であった。

参考例 3 (2-ニトロアノール-3-メチル-2-ヒドロキシニ酸) (化合物 (7)) の合成

1.2 g (7.7 g) の水酸化ナトリウムを含む 40.0 ml 水溶液にシアノ酢酸メチル 3.0 g (3.9 g) を溶解させたのち、窒素雰囲気下にパーニトロベンゾアルデヒド 2.4 g (7.6 g) を加え、5 時間攪拌加熱還流を継続した。反応後、1.2 N 塩酸に加え、沈澱を回収した。この固体をメタノールから、再結晶を繰り返して、収率 51% で結晶を得た。

融点 2 : 7°C、元素分析値は、C : 55.91%、H : 3.33%、N : 12.80% となり、計算値の C : 55.90%、H : 3.33%、N : 12.75% とよく一致を示した。

参考例 4 ~ 9 (各種カルボン酸 (化合物 (4 ~ 9)) の合成)

参考例 3 と同様な方法で第 1 表に示す各種カルボン酸 (化合物 (4 ~ 9)) (それぞれ参考例 4 ~ 9 に対応する) を合成した。

第 1 表

化合物番号	化学構造	融点 °C	λ_{max}
4	$H_2C=CH-C(=O)COOH$	229	320
5	$(F_3C)_2CH-C(=O)COOH$	226	359
6	$(F_3C)_2CH-CH=CH-C(=O)COOH$	288	440
7	$CH_3-C(=O)CH_2-C(=O)COOH$	210	295
8	$CH_3-C(=O)CH=CH-C(=O)COOH$	212	320
9	$CH_3-C(=O)CH=CH-CH=CH-C(=O)COOH$	236	360

1.1 g (4.4 g) とよく一致を示した。

λ_{max} は、3.52 μ m であった。

実施例 3 (3-ニトロアノール-4-ヒドロキシニ酸 (化合物 (8)) の合成)

1.2 g (7.7 g) の水酸化ナトリウムを含む 40.0 ml 水溶液にシアノ酢酸メチル 3.0 g (3.9 g) を溶解させたのち、窒素雰囲気下にパーニトロベンゾアルデヒド 2.4 g (7.6 g) を加え、5 時間攪拌加熱還流を継続した。反応後、1.2 N 塩酸に加え、沈澱を回収した。この固体をメタノールから、再結晶を繰り返して、目的物 1.9 g (8.4 g) を得た。

融点は 20.6 ~ 1°C、元素分析値は C : 61.94%、H : 4.78%、N : 6.04% となり、計算値の C : 61.79%、H : 4.76%、N : 6.01% とよく一致を示した。

λ_{max} は、3.53 μ m であった。

赤外吸収スペクトルには、波数 2,121 cm⁻¹ に C-H 基、1,956 cm⁻¹、1,573 cm⁻¹、1,512 cm⁻¹ にベンゼン環並びに共役二重結合の存在を認めた。

実施例 1 (固体の形成 (形成方法 (A)))

参考例 1 で得られた化合物 (1) 2.09 g とパーニトロアニリン 2.6 g を粉末でよく混ぜ合わせ、70°C の油にてエタノール 60 ml に溶解し、均一溶液を室温まで冷却することで 4.0 g の黄色結晶を得た。

この固体を粉砕し第 2 高調波発生能を調べたところ、尿素の約 10 倍の強度を示した。

実施例 2 (固体の形成 (形成方法 (B)))

参考例 1 で得られた化合物 (1) 2.0 g とパーニトロアニリン 2.6 g を粉末でよく混ぜ合わせ、これを 160°C に 20 分静置した。

混合系は、均一な液状となり室温に冷却すると結晶固体が析出した。

この結晶をより粉砕して第 2 高調波発生能を調べたところ、尿素の約 1.6 倍の強度を示した。

実施例 3 ~ 4 (固体に形成)

実施例 1 の形成方法 (A) または実施例 2 の形成方法 (B) で第 2 表に示す化合物のパーニトロアニリンとの固体体を作成し、その第 2 高調波

(S H G) 発生能(対照系)を調べた。

結果を第2表に示す。

第2表

実施例	化合物番号	形成方法	S H G 発生能
3	2	A	3
4	2	B	13
5	3	A	5
6	3	B	12
7	4	A	5
8	4	B	16
9	5	B	4
10	6	B	8
11	7	B	10
12	8	B	12
13	9	A	9
14	9	B	14

(発明の効果)

本発明のp-ニトロアニリンの反転対称性のない結晶性化合物は、非線形光学効果が大きいので光データ処理、情報処理または光通信システムに

おいて用いられる光スイッチ、光メモリ、あるいは光信号演算処理に用いられる光双安定素子、光スープレなどの素子としてひろく利用することができる。

特許出願人 帝人株式会社

代理人 弁理士 白井重隆